

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1036 U.S. PTO  
09/994291  
11/26/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-385059

出 願 人

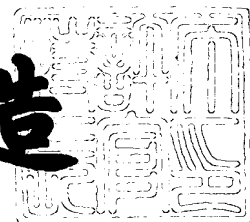
Applicant(s):

東レ株式会社

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091252

【書類名】 特許願

【整理番号】 51E15680-A

【提出日】 平成12年12月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/28

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 吉川 正人

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名  
古屋事業場内

    【氏名】 尾関 雄治

【特許出願人】

    【識別番号】 000003159

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

    【氏名又は名称】 東レ株式会社

    【代表者】 平井 克彦

    【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005186

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゼオライト結晶のコーティング方法、ゼオライト結晶のコーティングされた基材、ゼオライト膜の製造方法、ゼオライト膜、および分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させることを特徴とするゼオライト結晶のコーティング方法。

【請求項 2】 基材表面からの厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  以下のゼオライト結晶粒子層を有し、ゼオライト結晶粒子層により基材の少なくとも 1 面が覆われており、かつ配向していることを特徴とするゼオライト結晶粒子層を含む基材。

【請求項 3】 多孔質基材表面からの厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  以下のゼオライト結晶粒子層を有し、ゼオライト結晶粒子層により基材の少なくとも 1 面が覆われており、かつ多孔質基材細孔内にも粒子層を有していることを特徴とするゼオライト結晶粒子層を含む多孔質基材。

【請求項 4】 ゼオライト結晶粒子をコーティングした面に対し、X線源に  $\text{CuK}\alpha$  を用い（波長  $0.154\text{nm}$ ）、入射角を 3 度に固定し、スキャン速度を  $2\theta$  4 度／分で平行光学系で X 線回折測定したときに、その回折パターンにおいて、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2$  度内の最大ピークのピーク強度を  $a$ 、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1$  度内の最大ピークのピーク強度を  $b$ 、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2$  度内の最大ピークのピーク強度を  $c$  としたときに、次の (1) と (2) を満たすことを特徴とする MFI 型ゼオライト結晶粒子コーティング基材。

$$(1) \ a/b = 0.3 \sim 1.5$$

$$(2) \ b/c > 4.4$$

【請求項 5】 (1) 基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させる工程、(2) ゼオライト前駆体と接触させる工程、(3) ゼオライト前駆体を結晶化させる工程を有することを特徴とするゼオライト膜の製造方法。

【請求項 6】 純窒素の透過率が純水素の透過率より大きいことを特徴とするゼオライト膜。

【請求項 7】 ゼオライトの構造が M F I 型であることを特徴とする請求項 6 記載のゼオライト膜。

【請求項 8】 請求項 5 の方法で得られたゼオライト膜または請求項 6 あるいは 7 記載のゼオライト膜を使用することを特徴とする脱気膜。

【請求項 9】 請求項 5 の方法で得られたゼオライト膜または請求項 6 あるいは 7 記載のゼオライト膜を使用することを特徴とする気体または液体の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゼオライト結晶のコーティング方法に関するものである。本発明技術を用いることによって、ゼオライト結晶を薄くコーティングした基材を得ることができる。この基材は、吸着剤や触媒として利用できるだけでなく、高性能なゼオライト膜を得るための原料基材となりうる。ゼオライト膜は、ゼオライト細孔を利用した高性能分離膜として期待されている。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ゼオライトは、分子サイズの細孔を有する無機酸化物の結晶である。結晶であるためその細孔分布は、均一である。その性質を利用して、非常に高性能な触媒や吸着剤として広く利用されている。しかし、従来のゼオライトの利用形態は、粒状に成型して利用することがほとんどであった。近年、ゼオライト結晶を繊維やハニカムセラミックスの表面にコーティングして吸着剤や触媒として用いたり、ゼオライトを膜状に合成して分離膜として利用する研究開発が世の中で進められている。

【 0 0 0 3 】

セラミックス表面や繊維にゼオライト結晶を薄くコーティングしたものは、物質の拡散の点で粒子状に成型されたものに比べて有利である。それに対し、従来のコーティング方法は、単にゼオライト結晶粒子を含むスラリーと基材を接触させるものであったり、多孔質基材の場合は、圧力差をつけて圧入するなどの方法で、薄くしかも密にゼオライト結晶を敷き詰めることは不可能であった。

## 【0004】

また分離膜として利用するようなゼオライト膜は、ゼオライト結晶を密に敷き詰める程度では、結晶間隙の影響が大きく、ゼオライトの特徴を生かした特異な膜にはなりえない。そこで、従来のゼオライト膜の合成法は、あらかじめゼオライト結晶（種結晶）を多孔質支持体に塗布し、そのゼオライト結晶を結晶成長させるという方法をとってきた。しかし、今までに種結晶を薄く均一に敷き詰めた例は無く、製膜の再現性は乏しく、高性能な分離機能を持たせるには非常に分厚く膜を合成する必要があった。分厚いゼオライト膜は透過率が悪く、膜としての実用性にかける。これらの原因は、多孔質セラミックス上にゼオライト種結晶を薄く均一にコーティングできなかったためと考えられる。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の欠点を解消しようとするものであり、基材の種類によらず、均一にゼオライト結晶をコーティングできる方法を提供するものである。

## 【0006】

本発明の他の目的は、このコーティング方法を利用したゼオライト結晶被覆基材およびそれを利用して得ることのできるゼオライト膜およびその関連技術を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、以下の構成を有する発明に至った。

## 【0008】

本発明の請求項1に記載の発明は、基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させることを特徴とするゼオライト結晶のコーティング方法である。

## 【0009】

また、本発明の請求項2に記載の発明は、基材表面からの厚さ0.5  $\mu$ m以下

のゼオライト結晶層を有し、ゼオライト結晶層により基材の少なくとも1面が覆われており、かつ配向していることを特徴とするゼオライト結晶層を含む基材である。

#### 【0010】

また、本発明請求項3に記載の発明は、多孔質基材表面からの厚さ0.5  $\mu$ m以下のゼオライト結晶粒子層を有し、ゼオライト結晶粒子層により基材の少なくとも1面が覆われており、かつ支持体細孔内にも粒子層を有していることを特徴とするゼオライト結晶粒子層を含む多孔質基材である。

#### 【0011】

また、本発明の請求項4に記載の発明は、ゼオライト結晶粒子をコーティングした面に対し、X線源にCuK $\alpha$ を用い（波長0.154nm）、入射角を3度に固定し、スキャン速度を2 $\theta$  4度/分で平行光学系でX線回折測定したときに、その回折パターンにおいて、2 $\theta$  =7.3~8.2度内の最大ピークのピーク強度をa、2 $\theta$  =8.5~9.1度内の最大ピークのピーク強度をb、2 $\theta$  =13.0~14.2度内の最大ピークのピーク強度をcとしたときに、次の（1）と（2）を満たすことを特徴とするMFI型ゼオライト結晶粒子コーティング基材である。

$$(1) \ a/b = 0.3 \sim 1.5$$

$$(2) \ b/c > 4.4$$

また、本発明は、（1）基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させる工程、（2）ゼオライト前駆体と接触させる工程、（3）ゼオライト前駆体を結晶化させる工程を有することを特徴とするゼオライト膜の製造方法も含む。

#### 【0012】

また、本発明は純窒素の透過率が純水素の透過率より大きいことを特徴とするゼオライト膜が含まれる。

#### 【0013】

本発明の請求項8に記載の発明は、上記に記載の方法で製造されたゼオライト膜および上記記載の特徴を有するゼオライト膜を用いた気体または液体の分離方法に関する発明である。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳述する。

【0 0 1 5】

第一の発明は基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させることを特徴とするゼオライト結晶のコーティング方法であるが、まずこの発明について説明する。

【0 0 1 6】

従来、ゼオライト結晶の基材へのコーティングは、物理的な付着、積層に頼っていた。本発明者らは、ゼオライト結晶を含むアルカリ性スラリー、ゾルまたは溶液を、あらかじめ酸を付着、含浸、または塗布した基材に、接触させることにより非常に均一にゼオライト結晶がコーティングできることを見出した。理由は明らかではないが、酸との反応で、酸との接触界面で、pHが中性になり、ゼオライト結晶の表面電位がゼロとなり、互いに凝集しあって、酸とアルカリの界面でゲル化し、ゼオライト結晶粒子の薄層を形成するものと考えられる。

【0 0 1 7】

本発明は、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル、溶液が必須であるが、ゼオライトとは、分子サイズの細孔径を有した結晶性無機酸化物である。分子サイズとは、世の中に存在する分子のサイズの範囲であり、一般的には、0.2から2nm程度の範囲を意味する。ゼオライトとは、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、あるいは結晶性メタロアルミノフォスフェート等で構成された結晶性マイクロポーラス物質のことである。

【0 0 1 8】

結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、結晶性メタロアルミノフォスフェートの種類は特に制限がなく、例えば、アトラス オブ ゼオライト ストラクチュア タイプス (マイヤー、オルソン、バエロチャー、ゼオライツ、17 (1/2)、1996) (Atlas of Zeolite Structure types (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Bae

rloch, Zeolites, 17(1/2), 1996)) に掲載されている構造をもつ結晶性無機多孔性物質が挙げられる。

#### 【0019】

ゼオライト結晶の大きさは、ゼオライトの結晶構造さえ有していれば、数 nm でもかまわない。また、液中に分散できれば、大きくても良い。本発明の最終目的は、非常に薄いゼオライト結晶層を作ることであるため、小さいほうが好ましい。好ましい結晶の大きさは 3 nm から 10  $\mu$ m、特に好ましくは、10 nm から 1  $\mu$ m である。ゼオライト結晶は、既知の方法で得ることができる。例えば、結晶性アルミノシリケートの場合、シリカ源、アルミナ源、アルカリ源、水を混合し加熱する水熱合成法により得ることができる。

#### 【0020】

スラリーとは、溶媒中に結晶または結晶の凝集体である粒子が分散したものであり、時間がたてば結晶または粒子が沈んでくるようなものである。ゾルは、結晶または粒子が長時間沈まないような分散液である。溶液とは、結晶または粒子が可視光を透過するほど小さく、あたかも溶液のように見えるものを言う。

#### 【0021】

本発明のゼオライト結晶を含むスラリー、ゾル、および溶液は、アルカリ性であるが、これは、例えば、ゼオライト結晶粒子をアルカリ性水溶液に添加して攪拌することにより得ることができる。ゼオライト結晶を合成する液は、通常アルカリ性であり、ゼオライト結晶合成直後のスラリー、ゾルまたは溶液をそのまま用いることもでき、その方が工程を少なくでき経済的観点から好ましい。有機カチオンを細孔内に含んだゼオライト結晶のスラリー、ゾル、または溶液は、最も好ましい。その理由は、細孔内の有機カチオンと基材上の有機酸等のカルボキシル基のアニオンが相互作用することにより細孔が表面に向くように配向するからである。

#### 【0022】

本発明では、基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させることが特徴である。ここで基材は、その素材など特に制限されることは無い。有機高分子でもセラミックスで



も金属でもかまわないが、親水性の材料が好ましい。その理由は、酸や酸性水溶液との親和性がよく、酸を付着、含浸、塗布しやすいからである。特に多孔性の基材は、酸性の水溶液や酸を保持しやすく好ましく用いられる。使用される酸は、無機酸、有機酸、酸性ポリマのいずれでも用いられる。基材の形状も特に制限されることは無い。繊維状、粒子状でもかまわなく、また、平板状、チューブ状、ハニカム状、およびモノリス状などの成型体でもかまわない。

## 【 0 0 2 3 】

これらの酸を溶媒で希釈してもかまわない。酸として好ましく用いられるのは、有機酸、酸性ポリマである。有機酸とは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、などのカルボン酸、乳酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸が例としてあげられる。常温で固体のものは溶媒、例えば水などに溶かして使えばよい。酸性ポリマとは、例えば、ポリアクリル酸などが挙げられる。基材内部および表面への保持されやすさから、酸（溶媒で希釈したものも含む）は粘度が高いほど好ましい。好ましい酸とは、乳酸などのヒドロキシカルボン酸や酸性ポリマである。酸の基材への付着、含浸、塗布方法は特に限定されないが、単に基材に滴下するだけでも良いし、酸に基材を含浸し引き上げる方法でも良く、さらにはスピンコートやスプレーコート、ブレードコート、ロールコートなど既知のあらゆる方法を使用することができる。

## 【 0 0 2 4 】

このように基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させることが本発明方法の特徴であるが、その接触のさせ方も特に限定されない。単に基材に滴下するだけでも良いし、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液に基材を含浸し引き上げる方法でも良く、さらにはスピンコートやスプレーコート、ブレードコート、ロールコートなど既知のあらゆる方法を使用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

第二の発明は、基材表面からの厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  以下のゼオライト結晶層を有し、ゼオライト結晶層により基材の少なくとも1面が覆われており、かつ配向していることを特徴とするゼオライト結晶層を含む基材である。第一の発明の方法で

特定の条件が揃えば、本発明の基材とすることができる。本発明は、基材表面からの厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下のゼオライト結晶層を有する基材であるが、これはゼオライト結晶コーティング基材の断面を電子顕微鏡で観察することにより決定することができる。好ましくは、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で1万倍程度で観察することによって、基材表面からの厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であることは確認できる。基材は、通常平坦でなくその表面は凹凸が存在する。その最表面からの厚みが $0.5\mu\text{m}$ 以下であるのが特徴である。コーティング層の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以上であると、急激な熱履歴によりコーティング層に亀裂が発生しやすい。本発明は薄いコーティング層が、均一に基材表面を覆っているのが特徴であり、これは断面写真から薄いコーティング層が続いていることから判断できる。また、本発明にあるゼオライト結晶層により基材の少なくとも一面が覆われていることは、コーティング表面層を表面からFE-SEMで1万倍で観察し、横 $5\mu\text{m}$ 、縦 $3\mu\text{m}$ の大きさで全く基材表面の形状が見えないほどにゼオライト粒子で覆われている状態をもって判断することもできる。また、第二の発明のゼオライト結晶粒子層は配向しているのが特徴である。配向しているかどうかは、薄膜X線回折により判断できる。具体的には、ゼオライト結晶をコーティングした面に対し、X線源に $\text{CuK}\alpha$ を用い（波長 $0.154\text{nm}$ ）、入射角を3度に固定し、スキャン速度を $2\theta$  4度/分で平行光学系でX線回折測定する。このようにして測定したX線回折パターンのそれぞれのピーク強度比が同じゼオライト種の粉末X線回折パターンと異なるとき配向していると判断できる。結晶粒子が配向する理由は明らかではないが、基材に予めコーティングされた酸がゼオライト細孔内に存在するアルカリ、有機カチオンなどと相互作用するためではないかと考えられる。このような膜は、ゼオライト結晶が薄く、広くコーティングされた基材であり、ゼオライトの利用効率が極めて高く、しかも細孔が表面に配向している割合が多く、触媒や吸着剤として非常に有用である。基材が繊維状であれば、抄紙するなどして、シート状にでき、コルゲート加工してハニカムにもできる。セラミックスハニカムやチューブにも第一の発明の方法でゼオライト結晶をコーティングでき、第二の発明のようなゼオライト結晶層を含む基材とできる。

【0026】

第三の発明は、多孔質基材表面からの厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  以下のゼオライト結晶粒子層を有し、ゼオライト結晶粒子層により基材の少なくとも1面が覆われており、かつ支持体細孔内にも粒子層を有していることを特徴とするゼオライト結晶粒子層を含む多孔質基材である。多孔質基材に本発明方法で、ゼオライト結晶粒子をコーティングした場合、多孔質基材内に入っている酸が基材内に浸透していけば、ゼオライト結晶粒子層も基材の細孔内に存在するようになる。このようなゼオライト結晶コーティング層は、基材との接触点が多く強度的に優れており好ましい。

#### 【0027】

第四の発明は、ゼオライト結晶粒子をコーティングした面に対し、X線源に  $\text{Cu K}\alpha$  を用い（波長  $0.154\text{nm}$ ）、入射角を3度に固定し、スキャン速度を  $2\theta$  4度/分で平行光学系でX線回折測定したときに、その回折パターンにおいて、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2$ 度内の最大ピークのピーク強度を  $a$ 、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1$ 度内の最大ピークのピーク強度を  $b$ 、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2$ 度内の最大ピークのピーク強度を  $c$  としたときに、次の（1）と（2）を満たすことを特徴とするMFI型ゼオライト結晶粒子コーティング基材。

$$(1) \ a/b = 0.3 \sim 1.5$$

$$(2) \ b/c > 4.4$$

である。第一の発明の方法で、MFIゼオライト結晶粒子をコーティングしたものは、コーティングしただけで上記のような配向を示す場合がある。この配向は、 $a$  または  $b$  軸配向であり、細孔が開孔している面を向いておりゼオライト細孔を利用するという意味では好ましい配向である。このような配向を示す理由は現時点では明らかではないが、有機アンモニウムハイドロオキシドを使うゼオライト合成では、ゼオライト細孔に有機アンモニウムハイドロオキシドが入っており、第一の発明の方法で、ゼオライト結晶粒子をコーティングする際に、塗布された酸とゼオライト細孔内のアルカリが相互作用することによって配向するものと考えられる。又は、ゼオライト細孔内の有機カチオンと基材上の酸のアニオンの相互作用により配向することも考えられる。このように配向したゼオライト結晶粒子コーティング層は、配向したゼオライト膜を合成する基材として非常に有

用である。配向していない粒子層を、廃校して結晶成長させたゼオライト膜は知られているが、配向したゼオライト結晶粒子の単なるコーティング層は新規なものである。

## 【 0 0 2 8 】

第五の発明は、1) 基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させる工程、(2) ゼオライト前駆体と接触させる工程、(3) ゼオライト前駆体を結晶化させる工程を有することを特徴とするゼオライト膜の製造方法である。本発明の第一の工程「基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させる工程」は先述の通りであるが、ゼオライト膜を脱気膜や分離膜のような透過の目的で使う場合は、基材は多孔質であることが必須である。

## 【 0 0 2 9 】

第一から第五の発明で用いられる基材は、薄く、そして、強度が弱いあるいは脆いゼオライト結晶層の部分が壊れるのを防止するために用いられるものである。ゼオライト結晶粒子層やゼオライト膜を透過膜として用いる場合は、基材は多孔質であり、また剛直であることが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

簡単にしなるような基材の場合には、ゼオライト膜を破壊から守ることができないことがある。ゼオライト膜やゼオライト結晶粒子層を吸着剤や触媒として用いる場合は、膜が基材から剥がれ落ちない限り、亀裂や欠陥は許されるが、透過膜、特に分離膜として用いる場合は、亀裂や欠陥は極力避ける必要があり、基材そのものが簡単に手で触って壊れるような強度の膜では、工業的な実用に適さない。

## 【 0 0 3 1 】

また、ゼオライト膜を透過膜として用いる場合は、支持する基材としては、ゼオライト膜の透過性を阻害しない程度の多孔性が必要である。

## 【 0 0 3 2 】

基材の材質は、上記のような性質があれば、特に限定されないが、一例として

金属、金属酸化物等のセラミックス、カーボンおよび有機ポリマが挙げられる。強度や剛直性の観点から、金属および金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等のセラミックスが好ましく用いられる。中でも耐熱性と耐薬品性の観点から、セラミックスが好ましく用いられる。ゼオライト層との熱膨張率の差が少ないことと、ゼオライト層との親和性が高いことから、金属酸化物がもっとも好ましく用いられる。金属酸化物としては、特に限定されないが、アルミナ、ジルコニア、シリカ、ムライト、コージェライト、チタニア、ゼオライト又はゼオライト類似物等が好ましく用いられる。金属の例としては、ステンレス製の基材（焼結金属）等が挙げられる。耐熱性が不要でない用途においては、有機ポリマの基材も剛直であれば用いることができる。この場合も、透過膜として使用する場合は、ゼオライト膜部分の破壊を防ぐため、手で曲げようとしたときに、目で見て曲がらない程度の剛直性を有しているものが好ましい。

## 【0033】

基材の形状も特に限定されることなく、例えば、繊維状、布状、球状、平板状、チューブ状、モノリス状、およびハニカム状等、通常市販されている形状のものが利用できる。分離膜などの透過膜として使用する場合は、多孔質でかつ高い表面積が必要であり、チューブ、モノリス、またはハニカム状の形状であることが好ましい。基材は、市販されているいかなるものも利用できる。

## 【0034】

多孔質基材の場合は、細孔径が重要である。セラミックス製の多孔質機材の場合は、成型後の焼成や、使用する粒子の大きさ、後処理によって細孔径をコントロールできる。

## 【0035】

本発明で用いられる多孔質基材の製造方法は、特に限定されないが、通常、セラミックスなどの粉末をそのまま、あるいはセラミックスなどの粉末に成型用の助剤やバインダーを添加して、押し出し成形するか、またはプレス成形を行ない、乾燥と焼成等の工程を経て、製造する方法を採用することができる。

## 【0036】

最適な焼成温度は、多孔質基材の素材によって異なるが、金属酸化物素材の場合

合、少し焼結が始まる程度の温度が強度の点で望ましい。好適な焼成温度は、素材や粒子の大きさによって異なるが、一般には $600^{\circ}\text{C} \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1,500^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $900 \sim 1,400^{\circ}\text{C}$ である。焼成前後に、薬液等による洗浄などの処理を施しても構わない。また、成形した多孔質基材に、ディップコーティング等の方法で、細かい粒子でコーティングして多孔質支持体の細孔径を制御したり、ゼオライト結晶層との親和性を制御したり、あるいは表面荒さを制御したりすることも好ましく行なわれる。このようなコーティング等による層を中間層というが、この中間層を1層以上設けることは、好ましく行なわれる。

## 【0037】

多孔質基材の細孔径が大きすぎると、ゼオライト結晶層やゼオライト膜が膜化せず穴が生じたり、あるいは多孔質支持体の細孔の中にゼオライト結晶を含むスラリー、ゾル、または溶液やゼオライト原料溶液が浸透しすぎて、最終的にゼオライト結晶層によって多孔質支持体の穴が塞がってしまう、つまり、ガスがゼオライト結晶層中を透過する距離が長くなりすぎるため、十分なガス透過量が得られないという欠点が生じることがある。そのため多孔質支持体の平均細孔径は、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 未満である。このように細孔径を制御する意味でも上記の中間層は好ましく利用される。平均細孔径の下限は、透過させる分子の大きさによって異なり特定できないが、所望分子の透過性の観点からは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の平均細孔径があった方がよい。第一の発明のコーティング方法、すなわち第五の発明の第一工程の方法は、支持体の細孔径によらず比較的均一に基材表面にゼオライト結晶層をコーティングできるのが特徴である。

## 【0038】

また、多孔質基材の平均細孔径は通常水銀ポロシメーターを用いて測定することができる。簡便的には、中間層を構成しているセラミックス粒子の大きさが均一であれば、その粒子の大きさを平均細孔径といっても大差はない。

## 【0039】

本発明のゼオライト膜の製造法において、第一の工程で生成されるゼオライト

結晶粒子層は、多孔質支持体のどの部分に形成されても構わない。機能層は、多孔質支持体の片面もしくは両表面、または内部、あるいは表面と内部の両方に形成することができる。ゼオライト結晶粒子層を形成する場合、ゼオライト結晶粒子層の膜厚の制御の点においては、多孔質基材の表面にコーティングすることが好ましく、ゼオライト結晶粒子層の強度の点では多孔質支持体の内部に形成するか表面に薄く、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下に、コーティングすることが好ましい。また、チューブ状の多孔質支持体においては、その内側にコーティングしても、外側にコーティングしても構わない。モノリス状やハニカム状の多孔質基材の場合も、何処に機能層を設けても構わないが、これらの場合は、内側にコーティングした方が表面積が大きくなるので好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

第5の発明の第二工程では、基材上にゼオライトの結晶粒子層を設けた後、ゼオライト前駆体と接触させる。ゼオライト前駆体と接触させる前に、ゼオライト結晶粒子が塗布された基材を焼成や洗浄してもかまわない。ゼオライト膜製造時に酸の影響を避けるためには焼成することが好ましい。焼成する場合は、昇温速度は遅いほうが好ましい。最適な昇温速度は、ゼオライト結晶粒子コーティング層の厚さによって異なり、薄ければ薄いほど高い昇温速度に耐えることができる。前述したように、 $1\mu\text{m}$ 以下の薄いコーティング層であれば、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度の速い昇温速度でもコーティング層に大きな亀裂は生じない。焼成温度は、酸の影響を避けるために行うので使用した酸の沸点以上が好ましい。余り高い温度で焼成すると、基材とゼオライト層の膨張率の違いで亀裂が入ることがあるので好ましくは $700^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $600^{\circ}\text{C}$ 以下である。

## 【 0 0 4 1 】

ゼオライト前駆体を接触させる方法は、特に限定されないが、基材をゼオライト前駆体に含浸する方法、ゼオライト前駆体を基材に滴下する方法、スプレーコートする方法、スピンコートする方法、ブレードコートする方法、ロールコートする方法が例として挙げられる。本発明では、ゼオライト前駆体と接触させる前にゼオライト結晶粒子が、密に敷き詰められているのでそれらの結晶を少し結晶成長させて緻密化させれば良い。従って、予めコーティングされたゼオライト結

晶粒子層の結晶間にゼオライト前駆体がしみこみさえすれば、いかなる方法でも採用できる。ゼオライト前駆体とは、一定時間加熱するなどしてゼオライトになりうる混合物であり、シリカ源、アルカリ源、有機テンプレート、水等が含まれたものである。必要に応じてアルミナ源等も含まれる。ここで必須のものはシリカ源と水でありその他のものは作るゼオライトの種類により異なる。

## 【0042】

以下に、シリカ源、アルカリ源、有機テンプレート、アルミナ源の例を示すがこれに限定されるものではない。

## 【0043】

シリカ源としては、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、水ガラス、沈降シリカ、シリコンアルコキシド等が使われる。アルカリ源は、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などである。

## 【0044】

有機テンプレートは、ゼオライトの孔を構築する有機化合物の型剤であり、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩やクラウンエーテル、アルコールなどが用いられる。

## 【0045】

アルミナ源は、結晶性アルミノシリケートゼオライトを作るときに必要である。例えば、水和アルミナであるペーマイト、擬ペーマイト、または硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等のアルミニウム塩、または水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシド等が使用できる。本発明で用いるアルミニウム源は特に限定されるものではないが、ペーマイト、および擬ペーマイトが好んで用いられる。ここで言うペーマイトとは、 $AlO(OH)$  で表される水酸化アルミナのことである。これは水酸化アルミニウム ( $Al(OH)_3$ ) を  $150 \sim 375^\circ C$  で熱水処理することにより得られる。この熱水処理時の水蒸気処理温度や水蒸気濃度により、他の構造を有する水酸化アルミナが混入する。それらを擬ペーマイトという。市販品では、コンデア社の Pural 等が知られている。



## 【0046】

ゼオライト前駆体を結晶化させる方法は、前駆体に基材を含浸し水熱処理する方法（例：特開平7-109116号公報）、前駆体を基材表面にコーティングしたあと乾燥し、その後水蒸気や有機アミン蒸気で処理する方法（水蒸気法）（例：特開平7-89714号公報）が挙げられる。水蒸気法は必要な量の前駆体だけを、支持体上に、コーティングできるため廃液が少なくなる長所があり好ましい。結晶化の温度は特に限定されないが、80～200℃が好ましい。本発明方法は、あらかじめゼオライト結晶粒子が密に敷き詰められており、それを少し結晶成長させて緻密化するため、通常のゼオライトの結晶化より、低温かつ短時間で結晶化できる。いずれの場合も、100℃より温度が高くなる場合は、加圧条件になるので、圧力容器を用いる。

## 【0047】

本発明のゼオライト膜の製法における3つの工程は何回繰り返しても構わない。2回以上繰り返すとゼオライト膜はより緻密になり好ましい。

## 【0048】

ゼオライト膜は、生成した後、水洗、乾燥、焼成等の処理を加えても良い。ゼオライト膜が形成したかどうかは、薄膜用のX線回折装置を用いて確認できる。生成したゼオライト膜を焼成する場合は、生成したゼオライト膜に、亀裂を発生させないために、なるべく時間をかけて昇温する。好ましくはその昇温速度は3℃/min以下、更に好ましくは2℃/min以下、特に好ましくは1℃/min以下で昇温する。勿論、降温速度も低い方が良い。好ましくはその降温速度は5℃/min以下、更に好ましくは3℃/min以下、特に好ましくは2℃/min以下で降温する。焼成温度は、一般には150～600℃程度である。

## 【0049】

ゼオライトは、イオン交換点を持つことがあるが、イオン交換点に交換されているカチオンに特に制限はない。例えば、 $H^+$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 等あらゆるカチオンを交換することができ、何がイオン交換点に入っているかによっても良い。

## 【0050】

また、生成したゼオライト膜には、焼成やイオン交換以外にシランカップリング剤やアルコキシシランなど処理を行っても良い。シラン化合物以外にチタン化合物などを用いても良い。

## 【 0 0 5 1 】

第5の発明において、特定の作製条件を用いて作られたゼオライト膜では、不思議なことに純窒素の透過率が純水素の透過率より大きい。多孔性膜のガス透過機構において、透過速度の大きい粘性流機構では、ガス種による透過選択性は無い。粘性流の次に透過速度が大きいクヌッセン拡散機構では、透過選択性は分子量の平方根に反比例するため、窒素より水素の透過率の方が大きい。また、分子ふるい機構では、分子径が小さい分子が優先的に透過するため、窒素より水素の透過率が大きくなると考えられる。第6の発明にある膜では水素より窒素の透過率が大きく、上記透過機構から予測される結果と一致しない。第6の発明のように、水素より窒素の透過率が大きい理由は定かではないが、表面拡散機構に起因する可能性がある。表面拡散機構では、ゼオライト細孔内に吸着したガス種が、活性化拡散するガス種よりも速く細孔内を移動する。窒素と水素では、窒素の方が細孔内に吸着しやすいため、本発明にある現象が表面拡散機構に起因する可能性がある。

## 【 0 0 5 2 】

第7の発明は、ゼオライトの構造がMFI型であるゼオライト膜である。構造がMFI型であれば、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は特に限定されない。例えば、親水性物質中から疎水性物質を分離する用途に対しては、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が無限大であるシリカライトが好んで用いられる。また、先述のようにイオン交換点に金属イオンを導入し、分離対象物との親和性を制御する目的のためには、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が20から200程度のイオン交換点を有するZSM-5が好んで用いられる。

## 【 0 0 5 3 】

第6の発明のゼオライト膜はもちろんのこと、第5の発明方法で製造されたゼオライト膜は、結晶粒界が非常に少なく、気体や液体の分離膜として非常に有用である。気体の分離膜とは、容器中で内容物が分解し発生したガスを抜いたり、

液中にとけ込んだ気体成分を抜いたりする膜である。ゼオライトは疎水性ゼオライトと親水性ゼオライトが存在する。結晶性アルミノシリケート系ゼオライトの場合、シリカ／アルミナモル比が高いと疎水性細孔を有し、親水性蒸気や、液体の存在下での脱気に適している。疎水性ゼオライトの代表例は、シリカ成分だけでできたシリカライトである。使用例としては、水中の溶存酸素の脱気や、アルミ電解コンデンサーの水素透過膜である。アルミ電解コンデンサーは、使用中に水素が発生するが、水素が蓄積すると内圧上昇によりやがて爆発に至る。電解液成分の透過を抑え水素のみを透過する脱気膜が、この問題を解消する。

## 【 0 0 5 4 】

分離膜は、2成分以上の成分を含む気体又は液体混合物の組成比を膜の透過前後で変える膜である。透過前後で組成比が変わることを利用して2成分を分離することができる。従って、第9の発明は、第6の発明のゼオライト膜はもちろんのこと、第5の発明方法で製造されたゼオライト膜を用いる分離方法である。分離のためには、ゼオライト膜を物質（気体または液体）が透過する必要がある。透過の駆動力は、一般的には圧力差、濃度差である。分離の方法は、公知のいかなる方法も利用できるが、液体の場合は、パーバレーション法、逆浸透法等の方法が採用できる。気体の場合は、ガス供給側とガス透過側の圧力差を付けることによって分離することができる。通常、分離する場合、表面積を大きくするためにモジュール化する。モジュール化は、通常セラミックス膜に用いられているようなモジュール化の方法が適用できる。

## 【 0 0 5 5 】

## 【実施例】

## （実施例1）【シリカライト膜合成用種結晶の合成】

20gのテトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド（TPAOH）の20～25%水溶液（東京化成社製20～25%水溶液）に、0.28gの水酸化ナトリウム（片山化学社製試薬1級）を添加して攪拌した。それにさらに、5gのヒュームドシリカ（アルドリッチ）を添加し、80℃に加熱し透明な水溶液を得た。これをポリ4フッ化エチレン・ラインのオートクレーブに入れ、125℃で8時間加熱したところ、MFI型のシリカライトの微粒子（平均粒径約80nm）が

分散したゾル得られた。

【 0 0 5 6 】

(実施例 2) [ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング (1)]  
 一辺が 1.4cm の正方形で厚さ 3mm の  $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体 (日本碍子社製のセラミックス膜 (100mmX100mmX3mm) をこの大きさに切断したもの: 片面のみアルミナ微粒子を厚さ約 50  $\mu$ m 分コーティングされたもの、平均細孔径は 0.1  $\mu$ m) を微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せ、そこに乳酸 (片山化学製、特級) 約 0.4 g を滴下した。支持体表面から支持体内部に乳酸が染み込み、表面からその液滴が消失するまで放置した。次に、実施例 1 で合成したゾルに水を加えて 0.05 wt % 溶液とした。乳酸を染み込ませた支持体上にこのゾル 0.24 g をなるべく均一に滴下して、放置した。その後、室温で風乾した後、550℃ で 3 時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

【 0 0 5 7 】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察したところ、図 1 のように支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかった。また、薄膜 X 線回折測定の結果 (図 2)、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$  内の最大ピーク強度: a (cps)、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$  内の最大ピーク強度: b (cps)、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$  内の最大ピーク強度: c (cps) の比率は、 $a/b = 0.66$ 、 $b/c = 8.5$  であり、粉末シリカライトの X 線回折から得られる値 ( $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 7.1$ ) から外れており、配向していることが分かる。図 3 は、断面の FE-SEM である。この結果から、シリカライト結晶粒子層の厚さは支持体最表面から約 0.2  $\mu$ m であることがわかった。さらにシリカライト結晶粒子は、支持体内部にも入り込んでいることがわかった。

【 0 0 5 8 】

(実施例 3) [ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング (2)]  
 一辺が 1.4cm の正方形で厚さ 3mm の  $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体 (日本碍子社製のセラミックス膜 (100mmX100mmX3mm) をこの大きさに切断したもの: 片面のみア

ルミナ微粒子を厚さ約  $50\ \mu\text{m}$  分コーティングされたもの、平均細孔径は  $0.1\ \mu\text{m}$  を乳酸（片山化学製、特級）液中に 5 分間浸した。その後、支持体を取り出し微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せ、支持体表面から支持体内部に乳酸が染み込み、表面からその液滴が消失するまで放置した。次に、実施例 1 で合成したゾルに水を加えて  $0.05\ \text{wt}\%$  溶液とした。乳酸を染み込ませた支持体上にこのゾル  $0.24\ \text{g}$  をなるべく均一に滴下してコーティングした。その後、室温で風乾した後、 $550^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

## 【 0 0 5 9 】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察したところ、支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかった。また、薄膜 X 線回折測定の結果、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$  内の最大ピーク強度：a（cps）、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$  内の最大ピーク強度：b（cps）、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$  内の最大ピーク強度：c（cps）の比率は、 $a/b = 0.69$ 、 $b/c = 7.7$  であり、粉末シリカライトの X 線回折から得られる値（ $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 7.1$ ）から外れており、配向していることが分かる。断面の FE-SEM 観察から、シリカライト結晶粒子層の厚さは約  $0.2\ \mu\text{m}$  であることがわかった。

## 【 0 0 6 0 】

（実施例 4）〔ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング（3）〕

一辺が  $1.4\text{cm}$  の正方形で厚さ  $3\text{mm}$  の  $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体（日本碍子社製のセラミックス膜（ $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm}$ ）をこの大きさに切断したもの：片面のみアルミナ微粒子を厚さ約  $50\ \mu\text{m}$  分コーティングされたもの、平均細孔径は  $0.1\ \mu\text{m}$ ）を微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せ、そこに酢酸（片山化学製、特級）約  $0.4\ \text{g}$  を滴下した。支持体表面から酢酸の液滴が消失するまで放置した。次に、実施例 1 で合成したゾルに水を加えて  $0.05\ \text{wt}\%$  溶液とした。乳酸を染み込ませた支持体上にこのゾル  $0.24\ \text{g}$  をなるべく均一に滴下してコーティングした。その後、室温で風乾した後、 $550^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

## 【 0 0 6 1 】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡 (F E - S E M) で観察したところ、支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかった。また、薄膜 X 線回折測定の結果、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$  内の最大ピーク強度:  $a$  (cps)、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$  内の最大ピーク強度:  $b$  (cps)、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$  内の最大ピーク強度:  $c$  (cps) の比率は、 $a/b = 1.25$ 、 $b/c = 6.1$  であり、粉末シリカライトの X 線回折から得られる値 ( $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 7.1$ ) から外れており、配向していることが分かる。断面の F E - S E M 観察から、シリカライト結晶粒子層の厚さは約  $0.2 \mu\text{m}$  であることがわかった。

## 【 0 0 6 2 】

## (実施例 5) [水熱合成法によるシリカライト膜の製造]

ポリ 4 フッ化エチレン (テフロン) ラインされた内容積 5 c c のオートクレーブに  $4 \text{ SiO}_2$  : TPAOH (テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド) :  $420 \text{ H}_2\text{O}$  の組成のゾル約 3 g を入れた。なお、 $\text{SiO}_2$  源には L u d o x H S - 4 0 (D u P o n t 製) を用いた。そのゾル中に実施例 2 で得られたゼオライト結晶粒子がコートされた多孔質支持体を浸し、オートクレーブを密封した。オートクレーブを  $120^\circ\text{C}$  のオーブンに入れ、24 時間加熱した。オートクレーブ開封後、支持体を取り出し、水洗、乾燥後、 $550^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度を、 $0.6^\circ\text{C}/\text{min.}$  とし、降温速度を  $1.2^\circ\text{C}/\text{min.}$  とした。X 線回折と電子顕微鏡観察の結果、多孔質支持体上に、シリカライトの薄膜が形成していることを確認した。

## 【 0 0 6 3 】

## (実施例 6) [水蒸気法によるシリカライト膜の製造]

実施例 2 で得られたゼオライト結晶粒子がコートされた多孔質支持体のシリカライト粒子がコーティングされた面を上側にして、 $40 \text{ SiO}_2$  : 12 TPAOH (テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド) :  $430 \text{ H}_2\text{O}$  の組成のゾル約 20 g の中に 20 分間浸した。なお、 $\text{SiO}_2$  源には L u d o x H S - 4 0 (D u P o n t 製) を用いた。支持体を取り出し、支持体表面に過剰に付着したゾルが下に垂

れ落ちるまで待ち、乾燥空気下で24時間放置した。これを150℃で24時間、水蒸気に曝した。水洗、乾燥後、550℃で24時間焼成した。なお、焼成時の昇温速度を、0.6℃/min.とし、降温速度を1.2℃/min.とした。X線回折と電子顕微鏡観察の結果、多孔質支持体上に、シリカライトの薄膜が形成していることを確認した。

## 【0064】

## (実施例7) [透過測定用セルの作成]

本装置を図4を用いて説明する。この装置は、ステンレス鋼製で、ガス供給口からガスを供給する。透過膜は、弾性体であるシリコンゴムを介して固定されており、透過膜のゼオライト層を有する面がガス供給口に示すガス側を向いている。シリコンゴムと透過膜の隙間からガスが漏れることを防ぐために、透過膜のゼオライト層を有する面とは反対側の面は、ステンレス鋼製の金具で押さえつけられている。また、この金具は、Oリングで固定されているため、透過膜を透過後のガスが、透過ガス出口以外から漏れ出ることがない。

## 【0065】

## (実施例8) [透過測定用セルを用いたシングルガス透過率の測定]

実施例7に示した装置を用いて、実施例6で作製したシリカライト膜の水素ガス、および窒素ガスの透過速度を測定した。透過装置を20℃の雰囲気下に設置し、装置のガス供給側、および透過下流側を真空ポンプに接続し、約10分間減圧した。真空ポンプを止めた後、ガス供給側に2気圧の水素を供給し、膜を透過した水素ガス量を石鹼膜流量計で測定したところ、 $4.1 \times 10^{-7}$  (mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa))であった。次に、再び装置のガス供給側、および透過下流側を真空ポンプに接続し、約10分間減圧した。真空ポンプを止めた後、ガス供給側に2気圧の窒素を供給し、膜を透過した窒素ガス量を石鹼膜流量計で測定したところ、 $4.6 \times 10^{-7}$  (mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa))であった。水素と窒素のシングルガス透過速度の比 $\alpha_{H_2/N_2}$ は0.89であった。

## 【0066】

## (実施例9) [脱気膜]

実施例7に示した装置を用いて、実施例6で作製したシリカライト膜の水素／

エチレングリコール蒸気混合ガスの透過特性を評価した。透過装置を20℃の雰囲気下に設置し、装置のガス供給側、および透過下流側を真空ポンプに接続し、約10分間減圧した。真空ポンプを止めた後、2気圧の水素をエチレングリコール中にバブリングし、エチレングリコール蒸気が飽和した水素ガスとし、これをガス供給口に供給した。膜を透過したガス量を石鹼膜流量計で測定したところ、 $0.53 \times 10^{-7}$  (mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa)) であった。また、エチレングリコールの重量減少からエチレングリコール透過率を導いたところ  $0.01 \times 10^{-7}$  (mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa)) であった。その結果、水素透過率は  $0.52 \times 10^{-7}$  (mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa)) であり、水素とエチレングリコールの透過率の比  $V_{H_2}/V_{EG}$  は52であった。この膜は、エチレングリコール蒸気存在下での脱気膜として使用できることを示している。

【0067】

(実施例10) [ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング(5)]

一辺が1.4cmの正方形で厚さ3mmの $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体(日本碍子社製のセラミックス膜(100mmX100mmX3mm))をこの大きさに切断したもの：片面のみアルミナ微粒子を厚さ約50 $\mu$ m分コーティングされたもの、平均細孔径は0.1 $\mu$ m)を微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せた。そこに酒石酸(片山化学製、特級)50wt%水溶液約0.4gを滴下した。支持体表面から酒石酸水溶液の液滴が消失するまで放置した。次に、実施例1で合成したゾルに水を加えて0.05wt%溶液とした。酒石酸水溶液を染み込ませた支持体上にこのゾル0.24gをなるべく均一に滴下してコーティングした。その後、室温で風乾した後、550℃で3時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

【0068】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかった。また、薄膜X線回折測定の結果、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$  内の最大ピーク強度：a(cps)、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$  内の最大ピーク強度：b(cps)、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$  内の最大ピーク強度：c(cps)の3つのピークが観察された。



ク強度：c (cps) の比率は、 $a/b = 1.80$ 、 $b/c = 3.2$ であり、粉末シリカライトのX線回折から得られる値 ( $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 7.1$ ) から外れており、配向していることが分かる。断面のFE-SEM観察から、シリカライト結晶粒子層の厚さは約 $0.1\mu\text{m}$ であることがわかった。

## 【0069】

(実施例11) [ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング(6)]

一辺が $1.4\text{cm}$ の正方形で厚さ $3\text{mm}$ の $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体(日本碍子社製のセラミックス膜( $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm}$ ))をこの大きさに切断したもの：片面のみアルミナ微粒子を厚さ約 $50\mu\text{m}$ 分コーティングされたもの、平均細孔径は $0.1\mu\text{m}$ )を微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せ、そこに乳酸(片山化学製、特級)約 $0.4\text{g}$ を滴下した。支持体表面から乳酸の液滴が消失するまで放置した。次に、実施例1で合成したゾルに水を加えて $0.30\text{wt}\%$ 溶液とした。乳酸を染み込ませた支持体上にこのゾル $0.24\text{g}$ をなるべく均一に滴下してコーティングした。その後、室温で風乾した後、 $550^\circ\text{C}$ で3時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

## 【0070】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかった。また、薄膜X線回折測定の結果、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$ 内の最大ピーク強度： $a$  (cps)、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$ 内の最大ピーク強度： $b$  (cps)、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$ 内の最大ピーク強度： $c$  (cps)の比率は、 $a/b = 1.04$ 、 $b/c = 5.3$ であり、粉末シリカライトのX線回折から得られる値 ( $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 7.1$ ) から外れており、配向していることが分かる。断面のFE-SEM観察から、シリカライト結晶粒子層の厚さは約 $1.2\mu\text{m}$ であることがわかった。

## 【0071】

(実施例12) [分離方法]

本実施例に用いる装置を図5を用いて説明する。この装置は、ステンレス鋼製

で、ガス供給口からガスを供給する。透過膜は、弾性体であるシリコンゴムを介して固定されており、透過膜のゼオライト層を有する面がガス供給口に示すガス側を向いている。シリコンゴムと透過膜の隙間からガスが漏れることを防ぐために、透過膜のゼオライト層を有する面とは反対側の面は、ステンレス鋼製の金具で押さえつけられている。また、この金具は、Ｏリングで固定されているため、透過膜を透過後のガスが、透過ガス出口以外から漏れ出ることがない。また、膜に供給されたガスは、ガスが膜を透過する速度の 5 0 倍以上の速さで排気口から排出され、膜に供給されるガスの濃度が著しく変化することを防ぐ。

## 【 0 0 7 2 】

本装置を用いて、実施例 6 で作製したシリカライト膜の窒素／ネオペンタン（体積比 9 9 : 1）の透過選択性を測定した。透過装置を 2 0 ℃ の雰囲気下に設置し、装置のガス供給側、および透過下流側を真空ポンプに接続し、約 1 0 分間減圧した。真空ポンプを止めた後、ガス供給側、および透過下流側に窒素／ネオペンタン混合ガスを供給した。次にガス供給側を 2 気圧とし、膜を透過したガスをガスクロマトグラフィーに送りガス組成比を分析した。その結果、窒素とネオペンタンの体積比は 9 9 . 9 4 7 : 0 . 0 6 3 であり、選択性（窒素／ネオペンタン）は約 1 6 であった。

## 【 0 0 7 3 】

（比較例 1）〔ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング（４）〕

一辺が 1.4cm の正方形で厚さ 3mm の  $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体（日本碍子社製のセラミックス膜（100mmX100mmX3mm）をこの大きさに切断したもの：片面のみアルミナ微粒子を厚さ約 5 0  $\mu$ m 分コーティングされたもの、平均細孔径は 0 . 1  $\mu$ m）を表面処理された面を上にしてペーパータオルに乗せた。次に、実施例 1 で合成したゾルに水を加えて 0 . 0 5 w t % 溶液とした。支持体上にこのゾル 0 . 2 4 g をなるべく均一に滴下してコーティングした。その後、室温で風乾した後、5 5 0 ℃ で 3 時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

## 【 0 0 7 4 】

得られたゼオライト結晶粒子層の断面を電子顕微鏡で観察したところ、ゼオラ

イト結晶粒子層は見られなかった。また、薄膜X線回折測定の結果、シリカライトに起因するピークは観察されなかった。

#### 【0075】

(比較例2) [ゼオライト結晶粒子の多孔質支持体へのコーティング(7)]  
 一辺が1.4cmの正方形で厚さ3mmの $\alpha$ -アルミナの多孔質支持体(日本碍子社製のセラミックス膜(100mmX100mmX3mm)をこの大きさに切断したもの:片面のみアルミナ微粒子を厚さ約50 $\mu$ m分コーティングされたもの、平均細孔径は0.1 $\mu$ m)を微粒子のアルミナがコーティングされた面を上にしてペーパータオルに乗せた。また、実施例1で合成したゾルに水を加えて2.0wt%溶液とした。支持体上にこのゾル0.24gをなるべく均一に滴下して、放置した。その後、室温で風乾した後、550℃で3時間焼成し、ゼオライト結晶粒子がコートされた支持体を得た。

#### 【0076】

得られたゼオライト結晶粒子層の表面を電解放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、図6のように支持体表面はゼオライト結晶粒子で埋められており、支持体は表面から観察できなかったが、亀裂も見られた。また、薄膜X線回折測定の結果(図7)、 $2\theta = 7.3 \sim 8.2^\circ$ 内の最大ピーク強度: a(cps)、 $2\theta = 8.5 \sim 9.1^\circ$ 内の最大ピーク強度: b(cps)、 $2\theta = 13.0 \sim 14.2^\circ$ 内の最大ピーク強度: c(cps)の比率は、 $a/b = 2.0$ 、 $b/c = 8.5$ であり、粉末シリカライトのX線回折から得られる値とほぼ同様の値を示した。図8は、断面のFE-SEMである。この結果から、シリカライト結晶粒子層の厚さは支持体最表面から約3 $\mu$ mであることがわかった。さらにシリカライト結晶粒子は、支持体内部にも入り込んでいることがわかった。

#### 【0077】

##### 【発明の効果】

本発明方法によると、緻密に敷き詰められた比較的薄いゼオライト結晶粒子層を形成することができる。大表面積の基材にゼオライト結晶粒子薄層をコーティングしたものは、ゼオライトを効率よく利用できる触媒や吸着剤とできる。また

、多孔質基材にゼオライト結晶粒子薄層をコーティングしたものは、ゼオライト薄膜製造用の基材として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の表面形態を示す図である。

【図 2】 実施例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の X 線回折図である。

【図 3】 実施例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の断面形態を示す図である。

【図 4】 透過測定用セルを示す図である。

【図 5】 ネオペンタン、窒素混合ガスの分離実験装置を示す図である。

【図 6】 比較例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の表面形態を示す図である。

【図 7】 比較例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の X 線回折図である。

【図 8】 比較例 2 の方法でコーティングされたゼオライト結晶粒子層の断面形態を示す図である。

【書類名】図面

【図1】

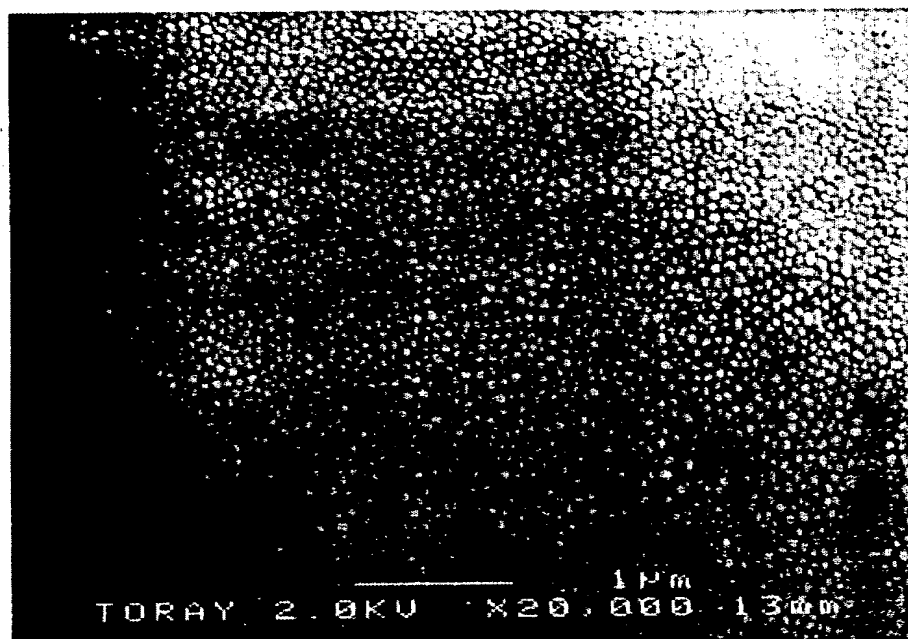


図1 ——— 1 μm

【図 2】

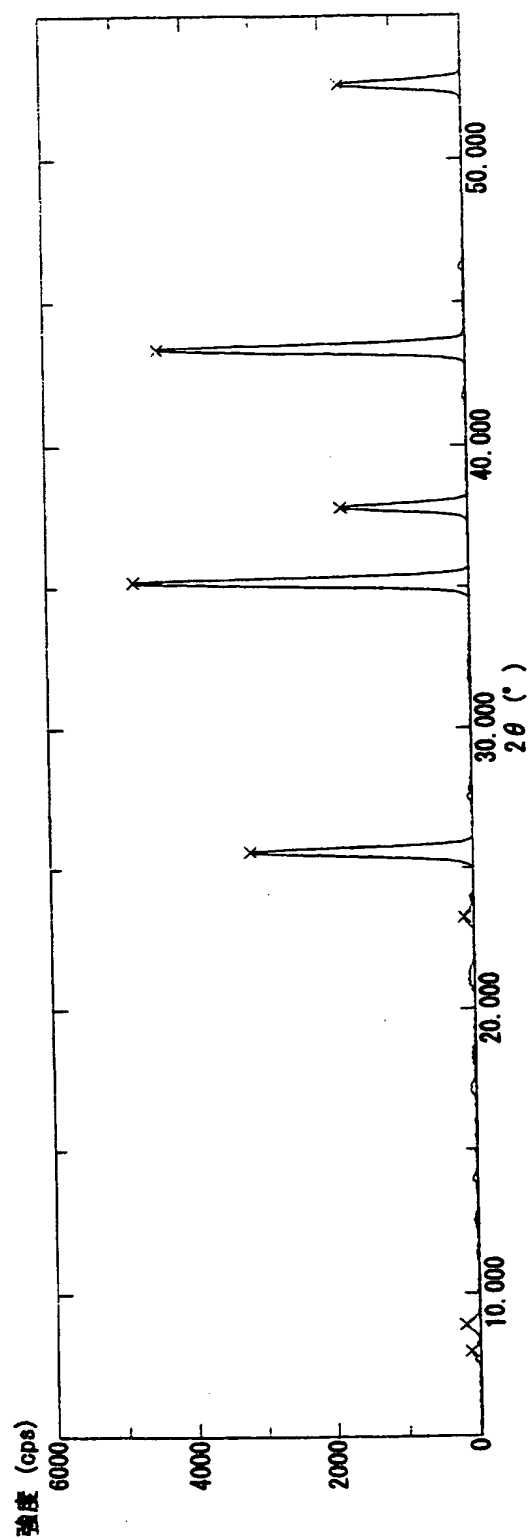
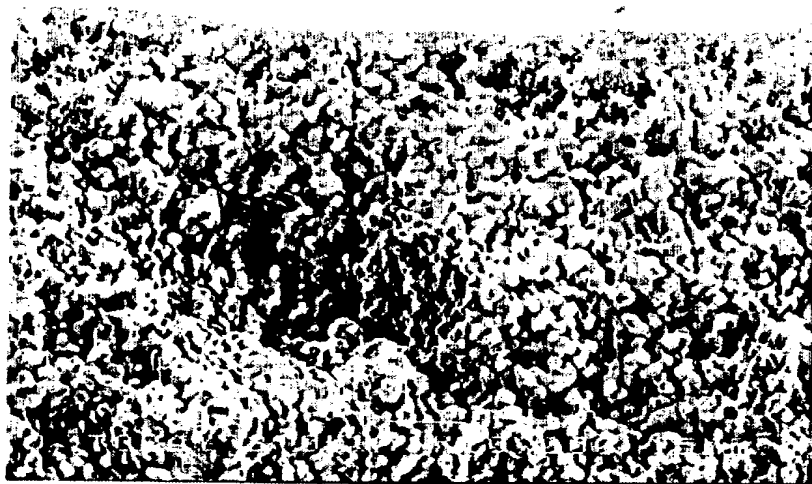


図2

【図3】



◆ ゼオライト結晶層

図3 — 1  $\mu$ m

【図4】

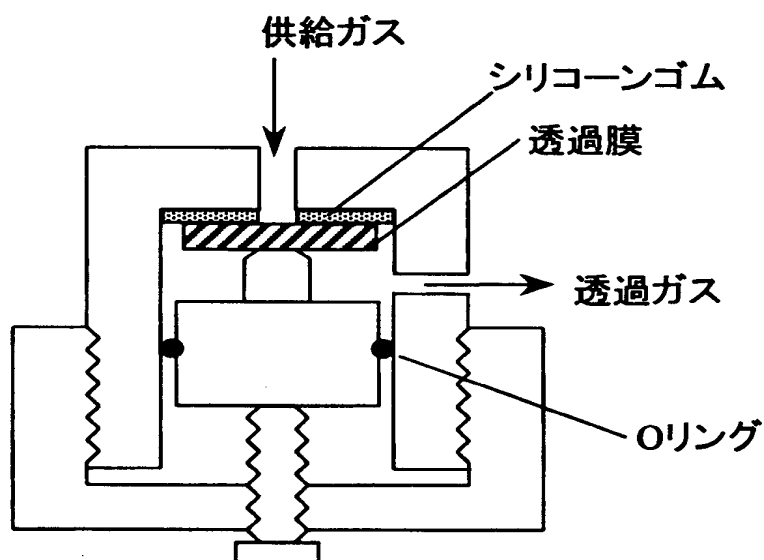


図4 ステンレス製水素透過装置

【図 5】

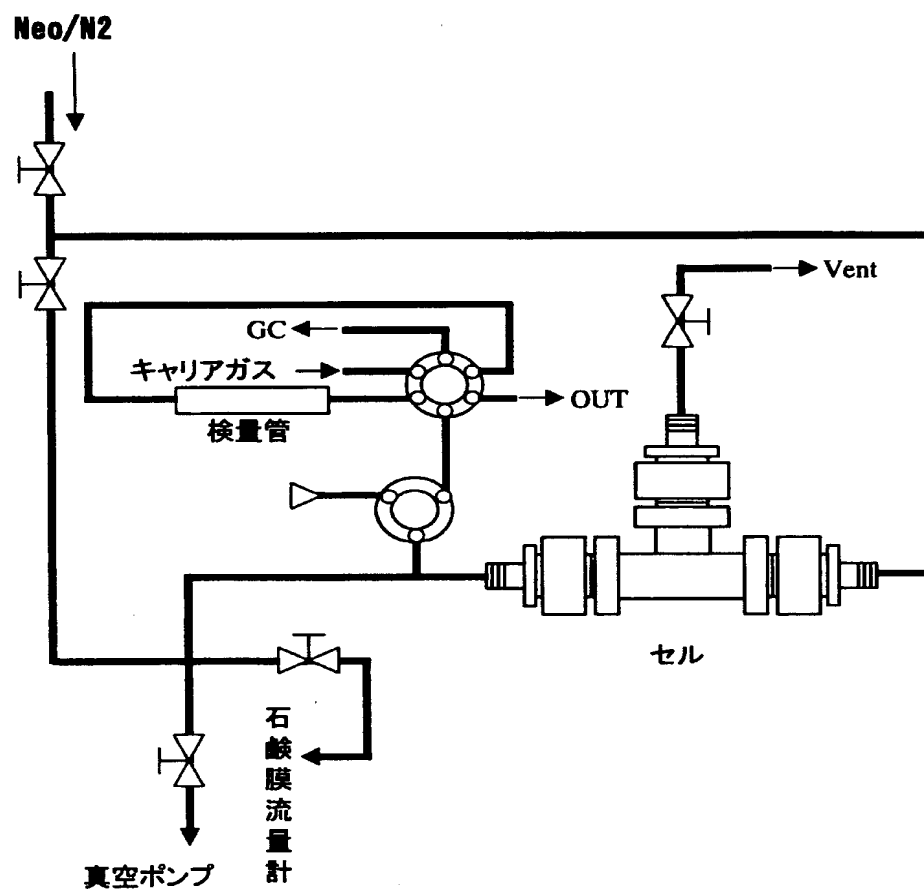


図5 混合ガス透過装置



【図6】

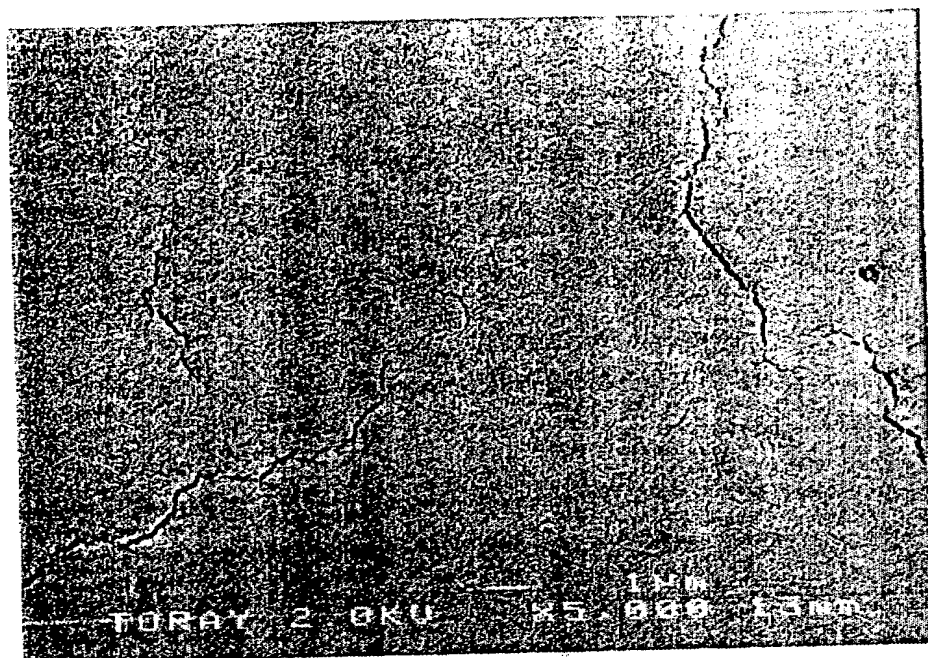


図6

— 1  $\mu$ m

【図7】

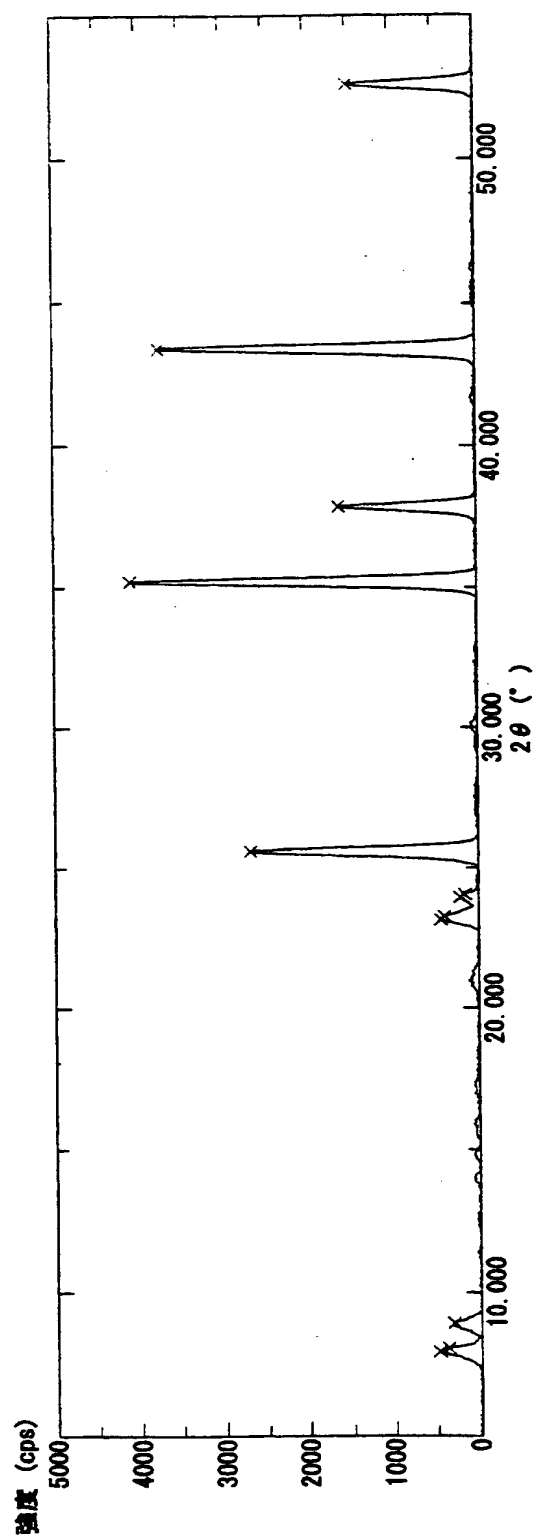
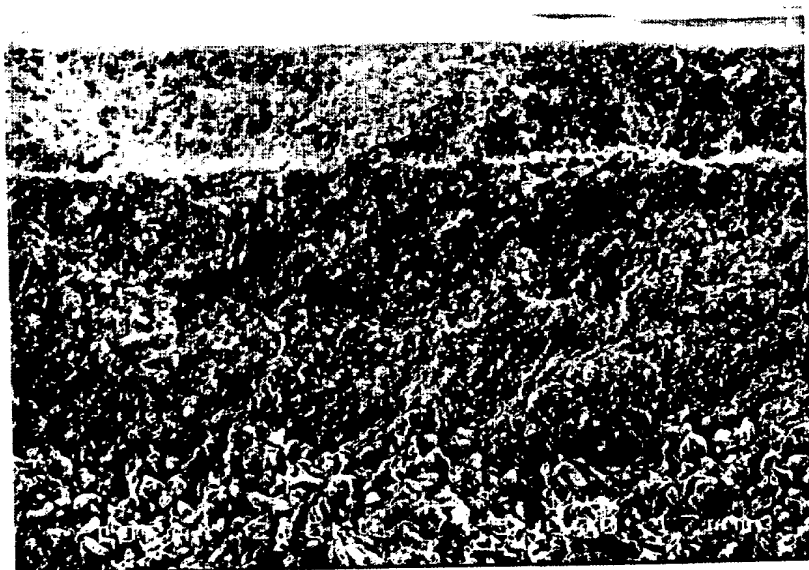


図7

【図8】



ゼオライト結晶層

図8 — 1  $\mu$ m

【書類名】要約書

【要約】

【課題】薄く且つ緻密にゼオライト結晶を基材にコーティングする。

【解決手段】基材に酸を付着、含浸、又は塗布した後、ゼオライト結晶を含むアルカリ性のスラリー、ゾル又は溶液を接触させる。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社